

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B32B 15/08, C08G 18/48, 18/66, C08J 9/12 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59718 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02379 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 2000 (17.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 420.6 30. März 1999 (30.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTZ, Thomas [DE/DE]; Rohrbachstr. 15a, D-85259 Wiedenhausen (DE). KNOBLAUCH, Georg [DE/DE]; Feichthofstrasse 128, D-81247 München (DE). WILD, Heike [DE/DE]; Hubertusstrasse 66, D-82140 Olching (DE). FORSTER, Heinz. [DE/DE]; Fichtenweg 18, D-82515 Wolftraushausen (DE). MERTES, Jürgen [DE/DE]; Ahornweg 8, D-67122 Altrip (DE). REESE, Hans-Juergen [DE/DE]; Johann-Sebastian-Bach-Strasse 22, D-82140 Olching (DE). RANK, Mathäus [DE/DE]; Dahlienweg 3, D-82140 Olching (DE). HOHL, Karl-Werner [DE/DE]; Eichenstrasse 6, D-82291 Mammendorf (DE). | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: COMPOSITE ELEMENTS CONTAINING POLYISOCYANATE-POLYADDITION PRODUCTS (54) Bezeichnung: VERBUNDELEMENTE ENTHALTEND POLYISOCYANAT-POLYADDITIONSPRODUKTE (57) Abstract <p>The invention relates to composite elements that contain the following layer structure: (i) 2 to 20 mm metal; (ii) 10 to 300 mm polyisocyanate-polyaddition products which are obtained by reacting (a) isocyanates with (b) compounds that are reactive to isocyanates in the presence of 1 to 50 vol.-%, based on the volume of the polyisocyanate-polyaddition products, of at least one gas (c) and optionally (d) catalysts and/or (f) auxiliary agents or additives; (iii) 2 to 20 mm metal.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen: (i) 2 bis 20 mm Metall, (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen, (iii) 2 bis 20 mm Metall.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | | |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- 10 (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- (ii) 10 bis 300 mm, bevorzugt 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- 15 (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall.
- 20

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

- 25 Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metall-
- 30 platten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca.
- 35 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente versteift. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die
- 40 erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionsele-
- 45 mente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwi-

schen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellungsprozeß und Wartungsin-

5 struktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch
äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken-
oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden
Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als
Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere
10 Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellungsprozeß und Wartungsin-
tensität aufweisen. Insbesondere sollten die Verbundelemente mit
großen Abmessungen einfach und schnell herzustellen sein und
zudem durch eine verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse im
Schiffbau verwendbar sein.

15

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften insbesondere den Vorteil auf, daß auch Verbundelemente mit sehr großen Abmessungen zugänglich sind. Derartige Verbundelemente, die erhältlich sind durch Herstellung eines Kunststoffes (ii) zwischen zwei Metallplatten (i) und (iii), waren bislang aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii) während und nach seiner Umsetzung nur eingeschränkt zugänglich. Aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii), beispielsweise der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erfolgt eine teilweise Ablösung des Kunststoffes (ii) von den Metallplatten (i) und/oder (iii). Gerade eine möglichst vollständige und sehr gute Haftung des Kunststoffes (ii) an den Metallplatten (i) und/oder (iii) ist aber für die mechanischen Eigenschaften eines solchen Verbundelementes von besonderer Bedeutung. Durch die Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) wird der Schrumpf von (ii) und damit eine teilweise Ablösung von (i) und/

20 mechanischen Eigenschaften insbesondere den Vorteil auf, daß auch
Verbundelemente mit sehr großen Abmessungen zugänglich sind. Der-
artige Verbundelemente, die erhältlich sind durch Herstellung
eines Kunststoffes (ii) zwischen zwei Metallplatten (i) und
(iii), waren bislang aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes
25 (ii) während und nach seiner Umsetzung nur eingeschränkt
zugänglich. Aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii),
beispielsweise der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erfolgt
eine teilweise Ablösung des Kunststoffes (ii) von den Metall-
platten (i) und/oder (iii). Gerade eine möglichst vollständige
30 und sehr gute Haftung des Kunststoffes (ii) an den Metallplatten
(i) und/oder (iii) ist aber für die mechanischen Eigenschaften
eines solchen Verbundelementes von besonderer Bedeutung. Durch
die Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) wird der
Schrumpf von (ii) und damit eine teilweise Ablösung von (i) und/
35 oder (iii) weitgehend vermieden.

Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein bekannte, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck vom 1 bar bevorzugt gasförmige Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon. Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel flüssig eingesetzt werden

40 weise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon.
Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt
gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den
Komponenten (a) und (b) inert, d.h. eine Reaktivität des Gases
gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der
45 Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Ein-
satz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Poly-
urethanen. Während übliche Treibmittel flüssig eingesetzt werden

und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt
5 bereits gasförmig eingesetzt.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein be-
10 kannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymere, z.B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung
15 von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, das die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber
25 Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

30 Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann man trotz des Einsatz von (c) als kompakte Produkte bezeichnen, da ein Netzwerk von mit Gas gefüllten Zellen nicht ausgebildet wird.

35 Bevorzugt wird die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchgeführt, d.h. (i) und (iii) befinden sich bei der Befüllung mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) in einer Form, die nach der vollständigen Eintragung der Ausgangskomponenten verschlossen wird. Nach der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur
40 Herstellung von (ii) kann das Verbundelement entformt werden.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren
45 erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck mit üblichem Sand bestrahlen und damit beispielsweise rei-

nigen und Aufrauen. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die
5 nach der Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) sowie
gegebenenfalls (d) und/oder (e) in Kontakt mit (ii) stehen, führt
zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii).
Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der
Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und
10 (iii) durchgeführt.

Die sandgestrahlten Metallplatten können gegebenenfalls mit
in der Schiffbauindustrie üblichen Primern vorbehandelt werden.
Derartige Produkte sind in der Regel auf Alkyl-Silikat-Basis
15 oder hochzinkhaltige Primer auf Epoxid- oder Polyurethanbasis
und gegebenenfalls teermodifiziert.

Nach der bevorzugten Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii)
werden diese Schichten bevorzugt in geeigneter Anordnung,
20 beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird
üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii)
eine Dicke von 10 bis 300 mm, bevorzugt 10 bis 100 mm, auf-
weist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann beispielsweise durch
Abstandshalter erfolgen. Die Ränder des Zwischenraumes können
25 bevorzugt derart abgedichtet werden, daß der Raum zwischen (i)
und (iii) zwar mit (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d)
und/oder (e) gefüllt werden kann, ein Herausfließen dieser
Komponenten aber verhindert wird. Das Abdichten kann mit üblichen
Kunststoff- oder Metallfolien und/oder Metallplatten, die auch
30 als Abstandshalter dienen können, erfolgen.

Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metall-
platten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen
Dicken eingesetzt werden.
35

Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in
vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizonta-
ler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

40 Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und
(c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) kann mit üblichen
Fördereinrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt wer-
den, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise
Hochdruckmaschinen.

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung derart gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 0,5 bis 20 min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann.

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können übliche Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher
10 Stahl, alle Arten von veredeltem Stahl, Aluminium und/oder Kupfer.

Sowohl (i) als auch (iii) können beschichtet, beispielsweise grundiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschich-
15 tet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden, beispielsweise mit den bereits dargestellten Primern. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

20

Die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven
25 Verbindungen in Gegenwart von (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Die Zugabe von Treibmitteln zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) wird bevorzugt vermieden. Um einen unkontrollierten Schäumprozeß weitestgehend
30 zu vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen, bevorzugt trocken sein.

35 Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) beträgt bevorzugt 0 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispiels-
40 weise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z.B. können Silikate und Oxazolidine
45 in geeigneter, bevorzugt fein verteilter Form verwendet werden. Diese Verbindungen können bevorzugt in Mengen von 0 bis 5,

besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente (b) zugesetzt werden.

- Die Ausgangsstoffe (a), (b), (d) und (e) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:
- Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder iscyanuratisiert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft
- 10 genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethylen-diisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder
- 15 1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-
- 20 methylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI), 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion-
- 25 und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4'-, 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens
- 30 eines der MDI-Isomere.

- Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre
- 35 und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, z.B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioether-polyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese
- 40 Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.

- Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder
- 45

1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptan-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, 10 beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, Sorbitol, Ethylen-diamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethyldiamin, Iso-phorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethyl-amino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentrimamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin 15 eingesetzt werden.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. 20 Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen 25 Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ali-phatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlen-stoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine 30 Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Moleku-largewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und ins-besondere 600 bis 1500.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter 35 Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise sol-che mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

40 Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vor-teile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Poly-additionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpo-lyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist ins- 45 besondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die gerin-gere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmi-schung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyal-

kohle ermöglicht eine schnellere und einfachere Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Herstellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessungen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind 5 niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive 10 Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren 15 Derivate eingesetzt werden.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diöle und/oder 20 Triöle mit Molekulargewichten von 60 bis <400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder 25 gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triöle, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, 30 niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diölen und/oder Triölen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z.B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluendiamin. 35

40

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, 45 bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

Außerdem können als (b) aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härungsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, 5 Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenyllessigsäure, Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- 15 (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und
(b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000, wobei die Gewichtsangaben jeweils 20 auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- 25 (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
30 (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
(b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen 35 Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

40 Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyetherpolyalkoholen zu Polyesterpolyalkoholen in der Komponente (b) > 100, besonders bevorzugt > 1000, insbesondere werden zur Herstellung von (ii) keine Polyesterpolyalkohole als (b) eingesetzt.

45 Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die

Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

5

Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydro-
25 triazine, z.B. N,N',N''-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydro-triazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutyl-dilaurylzinmercaptid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammonium-
30 hydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

35

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d) durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen.

40 Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakteriostatisch wirkende Substanzen und die bereits genannten
45 Molekularsiebe und Schaumstabilisatoren.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähgraphit oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, zu verwenden.

35

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben,

Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate

aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikroglasskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf.

Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung auftreten.

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e).

Besonders bevorzugt setzt man zur Umsetzung mit (a), d.h. zur Herstellung von (ii) eine Mischung ein, die enthält:

(b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,

- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- 5 (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 10 wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,
- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 15 Mischung, Schaumstabilisatoren,
- sowie
- (e2) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung,
- 20 Molekularsiebe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in solchen Mengen zur Umsetzung

25 gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden ent-

30 halten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach

35 dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zwei-

40 komponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (e) in der Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A) und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt
5 üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt wird die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c)
10 durch allgemein bekannte Beladungseinrichtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z.B. durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der ent-
15 sprechende Komponenten mit (c), so daß Gasblasen von (c) in der üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen.

Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von
20 (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allgemein bekannten Meßgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann wäh-
25 rend der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt und reguliert werden.

Das Sandwichelement kann beispielsweise hergestellt werden, indem
30 man den zwischen (i) und (iii) mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) zu befüllenden Raum mit Ausnahme von einer Zuleitung und Ableitung für die Ausgangskomponenten abdichtet, und die Ausgangskomponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) bevorzugt gemischt über die Zuleitung, bevorzugt mit
35 einer üblichen Hochdruckmaschine, in den Raum zwischen (i) und (iii) füllt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie
40 bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke, bevorzugt aber durch das bei Hochdruckmaschinen übliche Gegenstromprinzip erfolgen, bei dem A- und B-Komponenten-Strahl sich im Mischkopf unter jeweils hohem Druck
45 treffen und vermischen, wobei der Strahl einer jeden Komponente auch geteilt sein kann. Die Reaktionstemperatur, d.h. die

Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise > 20°C, bevorzugt 50 bis 150°C.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß
5 hergestellten Verbundelemente weisen bevorzugt ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von > 30% im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN
10 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren, erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen folgende Vorteile gegen-
15 über bekannten Konstruktionen auf:

- Aufgrund des Einsatzes von (c) kann ein Schrumpf von (ii) und damit eine Beeinträchtigung der Haftung von (ii) an (i) und (iii) vermieden werden.
- 20 • Streben und ähnliche Versteifungselemente werden fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich durch das geringere
25 Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- Die Wartung beispielsweise hinsichtlich Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungsintervalle.
- 30 • Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte Stahlkonstruktionen neigen nach einer Perforierung bei weiterer Belastung stark zu einer Rißbildung, d.h. die Leckage breitet
35 sich großflächig über den Schiffsrumpf aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder extremen Belastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.
- Die bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf der Basis
40 von Polyetherpolyalkoholen sind stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau als Produkte auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen. Dies bietet insbesondere für einen Einsatz der Verbundelemente im Schiffbau erhebliche Vorteile.

- Die bevorzugte Reaktionsmischung enthaltend die Polyetherpolyalkohole zur Herstellung von (ii) weist eine deutlich niedrigere Viskosität als Reaktionsmischungen auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen auf. Dadurch ist eine einfachere und schnellere Fertigung der Verbundelemente möglich.
 - Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Umgebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i) und (iii) wurde dadurch nachhaltig verbessert.
 - Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.
- Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z.B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrümpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige bekannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:
 - (i) 2 bis 20 mm Metall,
 - (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
 - (iii) 2 bis 20 mm Metall.
2. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Luft als Gas (c).
3. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Schaumstabilisatoren als (e).
4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) mindestens ein Polyetherpolyol einsetzt.
5. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.
6. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa, eine Dehnung von $> 30\%$ im Temperaturbereich von -45 bis $+50^{\circ}\text{C}$, eine Zugfestigkeit von > 20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung einsetzt, die enthält:
- 5
- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- 10
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- 15
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- 20
- wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,
- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Schaumstabilisatoren,
- 25
- sowie
- (e2) 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Molekularsiebe.
- 30
10. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7.
- 35
11. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.
- 40
12. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10.

Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

Zusammenfassung

5

Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 2 bis 20 mm Metall,
- (ii) 10 bis 300 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhält-
10 lich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber
Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis
50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-
Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie
gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/
15 oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/02379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 E04C B32B F16L C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, X | WO 99 64233 A (BASF AG ;FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE)) 16 December 1999 (1999-12-16) page 3, line 47 -page 4, line 5,10-17 | 1,4-8, 10-12 |
| A | page 8, line 14,15 -page 11, line 16-20; claims 1-8 | 9 |
| Y | EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28 August 1996 (1996-08-28) column 1, line 5-20; claims 1-3 page 7, line 50 -page 8, line 20 | 1,4,7, 10-12 |
| Y | WO 98 21259 A (ICI PLC) 22 May 1998 (1998-05-22) | 1,4,7,8, 10 |
| Y | page 2, line 15-23-26 -page 4, paragraphs 2-4; claims 15,22 page 12, line 20-21-25, paragraph 2 -page 14, paragraph 1 | 5,11,12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2000

Date of mailing of the international search report

22/08/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| P, Y | EP 0 960 723 A (BASF AG) 1 December 1999 (1999-12-01) paragraphs '0025!-'0026!-'0042!-'0043!-'0063!-'0077!; table 1 | 1,3,8,10 |
| Y | US 5 649 430 A (WARD III WILLIAM JESSUP) 22 July 1997 (1997-07-22) column 3, line 40-45; claims 1-3,7 | 1,3,7,10 |
| A | EP 0 602 760 A (GRACE W R & CO) 22 June 1994 (1994-06-22) page 5, line 41-51 -page 6, line 18; claims 1,2,5-8,10; example 5 page 8, line 33-45 | 1,9 |
| P, Y | EP 0 936 240 A (BASF AG) 18 August 1999 (1999-08-18) page 1, paragraphs 56,57; claim 10 | 1,3,5,7, 8,10 |
| A | DE 43 03 887 A (BAYER AG) 21 April 1994 (1994-04-21) page 3, line 34; claims 1,2; examples | 1,7,8,10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02379

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9964233 A | 16-12-1999 | DE 19825085 A | 09-12-1999 |
| EP 0728783 A | 28-08-1996 | DE 19502969 A | 01-08-1996 |
| | | AT 168704 T | 15-08-1998 |
| | | CA 2165614 A | 01-08-1996 |
| | | DE 59600352 D | 27-08-1998 |
| | | ES 2118646 T | 16-09-1998 |
| | | US 5688835 A | 18-11-1997 |
| WO 9821259 A | 22-05-1998 | AU 4707997 A | 03-06-1998 |
| | | BG 103420 A | 31-01-2000 |
| | | BR 9712760 A | 19-10-1999 |
| | | CZ 9901637 A | 11-08-1999 |
| | | EP 0937112 A | 25-08-1999 |
| | | HU 9904142 A | 28-04-2000 |
| | | NO 992233 A | 07-05-1999 |
| | | PL 333172 A | 22-11-1999 |
| | | US 6043292 A | 28-03-2000 |
| | | ZA 9709385 A | 01-07-1998 |
| EP 0960723 A | 01-12-1999 | DE 19823585 A | 02-12-1999 |
| | | NO 992527 A | 29-11-1999 |
| US 5649430 A | 22-07-1997 | US 5567739 A | 22-10-1996 |
| | | JP 9118731 A | 06-05-1997 |
| EP 0602760 A | 22-06-1994 | US 5391686 A | 21-02-1995 |
| | | AU 5239593 A | 30-06-1994 |
| | | CA 2111765 A | 18-06-1994 |
| | | CN 1089965 A | 27-07-1994 |
| EP 0936240 A | 18-08-1999 | DE 19805879 A | 19-08-1999 |
| DE 4303887 A | 21-04-1994 | NONE | |

Internationales Aktienzeichen

PCT/EP 00/02379

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B15/08 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 E04C B32B F16L C08G C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P, X | WO 99 64233 A (BASF AG ;FORSTER HEINZ (DE); RANK MATHAEUS (DE); BARTZ THOMAS (DE)) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Seite 3, Zeile 47 -Seite 4, Zeile 5, 10-17 | 1, 4-8, 10-12 |
| A | Seite 8, Zeile 14, 15 -Seite 11, Zeile 16-20; Ansprüche 1-8 --- | 9 |
| Y | EP 0 728 783 A (ELASTOGRAN GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) Spalte 1, Zeile 5-20; Ansprüche 1-3 Seite 7, Zeile 50 -Seite 8, Zeile 20 --- | 1, 4, 7, 10-12 |
| Y | WO 98 21259 A (ICI PLC) 22. Mai 1998 (1998-05-22) | 1, 4, 7, 8, 10 |
| Y | Seite 2, Zeile 15-23-26 -Seite 4, Absätze 2-4; Ansprüche 15, 22 Seite 12, Zeile 20-21-25, Absatz 2 -Seite 14, Absatz 1 --- | 5, 11, 12 |
| | --- | |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbereich genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

14. August 2000

22/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02379

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,Y | EP 0 960 723 A (BASF AG) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) Absätze '0025!-'0026!-'0042!-'0043!-'0063!-'0077!; Tabelle 1 | 1,3,8,10 |
| Y | US 5 649 430 A (WARD III WILLIAM JESSUP) 22. Juli 1997 (1997-07-22) Spalte 3, Zeile 40-45; Ansprüche 1-3,7 | 1,3,7,10 |
| A | EP 0 602 760 A (GRACE W R & CO) 22. Juni 1994 (1994-06-22) Seite 5, Zeile 41-51 -Seite 6, Zeile 18; Ansprüche 1,2,5-8,10; Beispiel 5 Seite 8, Zeile 33-45 | 1,9 |
| P,Y | EP 0 936 240 A (BASF AG) 18. August 1999 (1999-08-18) Seite 1, Absätze 56,57; Anspruch 10 | 1,3,5,7, 8,10 |
| A | DE 43 03 887 A (BAYER AG) 21. April 1994 (1994-04-21) Seite 3, Zeile 34; Ansprüche 1,2; Beispiele | 1,7,8,10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02379

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9964233 A | 16-12-1999 | DE 19825085 A | 09-12-1999 |
| EP 0728783 A | 28-08-1996 | DE 19502969 A | 01-08-1996 |
| | | AT 168704 T | 15-08-1998 |
| | | CA 2165614 A | 01-08-1996 |
| | | DE 59600352 D | 27-08-1998 |
| | | ES 2118646 T | 16-09-1998 |
| | | US 5688835 A | 18-11-1997 |
| WO 9821259 A | 22-05-1998 | AU 4707997 A | 03-06-1998 |
| | | BG 103420 A | 31-01-2000 |
| | | BR 9712760 A | 19-10-1999 |
| | | CZ 9901637 A | 11-08-1999 |
| | | EP 0937112 A | 25-08-1999 |
| | | HU 9904142 A | 28-04-2000 |
| | | NO 992233 A | 07-05-1999 |
| | | PL 333172 A | 22-11-1999 |
| | | US 6043292 A | 28-03-2000 |
| | | ZA 9709385 A | 01-07-1998 |
| EP 0960723 A | 01-12-1999 | DE 19823585 A | 02-12-1999 |
| | | NO 992527 A | 29-11-1999 |
| US 5649430 A | 22-07-1997 | US 5567739 A | 22-10-1996 |
| | | JP 9118731 A | 06-05-1997 |
| EP 0602760 A | 22-06-1994 | US 5391686 A | 21-02-1995 |
| | | AU 5239593 A | 30-06-1994 |
| | | CA 2111765 A | 18-06-1994 |
| | | CN 1089965 A | 27-07-1994 |
| EP 0936240 A | 18-08-1999 | DE 19805879 A | 19-08-1999 |
| DE 4303887 A | 21-04-1994 | KEINE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)